ÜBER
α-AETHYL-β-γ-PENTENSÄURE
UND
α-AETHYL-α-β-PENTENSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS OBLADEN

AUS KÖLN AM RHEIN

BASEL

BUCHDRUCKEREI WALZ & MIÉVILLE

1906

ÜBER
α-AETHYL-β-γ-PENTENSÄURE
UND
α-AETHYL-α-β-PENTENSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS OBLADEN

AUS KÖLN AM RHEIN

BASEL

BUCHDRUCKEREI WALZ & MIÉVILLE

1906

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *R. Nietzki.*

Basel, den 12. Dezember 1905.

Der Dekan:

Prof. Dr. Karl VonderMühll.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof Dr. *Fr. Fichter* ausgeführt.

Für die bewährten, zur Förderung der Arbeit in reichem Masse erteilten Ratschläge meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle bestens zu danken, erachte ich als meine angenehme Pflicht.

Weiterhin erlaube ich mir dem Leiter des Instituts, dem Herrn Prof. Dr. *Nietzki* für sein freundliches Entgegenkommen und das Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0093

Meinen unvergesslichen Eltern

in dankbarem Gedenken.

EINLEITUNG.

Bei der genauen Untersuchung der im Jahre 1900 von *Fichter* und *Krafft*[1] im hiesigen Laboratorium aus β-Oxyglutarsäure durch Destillation dargestellten Vinylessigsäure fanden *Fichter* und *Sonneborn*[2] das unerwartete Resultat, dass diese Säure eine höhere Dissociationskonstante aufwies, als die ihr isomere Crotonsäure. Da die Crotonsäure eine α-β ungesättigte Säure, die Vinylessigsäure aber eine β-γ ungesättigte Säure ist, widersprach dieses Ergebnis der von *Ostwald* aufgestellten Regel, nach welcher die Leitfähigkeit ungesättigter Säuren mit der Entfernung des negativen Substituenten von der Carboxylgruppe abnimmt.

Die Frage, liegt hier eine einzelne Ausnahme oder eine die *Ostwald*'sche Regel modifizierende Gesetzmässigkeit vor, veranlasste *Fichter* und *Pfister*[3] zu einer genauen Untersuchung isomerer Reihen ungesättigter Säuren. Es ergab sich, wie nachstehende Uebersicht im einzelnen nachweist, dass die β-γ ungesättigten Säuren allgemein einen höhern Dissociationscoëfficienten besitzen als die α-β, γ-δ ungesättigten Säuren.

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellschaft Bd. 32, 2799.
[2] Ber. XXXV, 938.
[3] Diss. Basel 1903 und Ann. 334, 201.

Aequivalentleitvermögen unverzweigter ungesättigter Säuren.

Säure		Konstante K.	Gemessen von
Namen	Formel		
Vinylessigsäure	CH_2=CH—CH_2—COOH	0,00383	*Pfister*
Crotonsäure	CH_3—CH=CH—COOH	0,0020	*Ostwald*
α-β-Pentensäure	CH_3—CH_2—CH=CH—COOH	0,00148	*Pfister*
β-γ-Pentensäure	CH_3—CH=CH—CH_2—COOH	0,00335	*Pfister*
γ-δ-Pentensäure	CH_2=CH—CH_2—CH_2—COOH	0,00209	*Pfister*
α-β-Hexensäure	CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH	0,00189	*Pfister*
β-γ-Hexensäure	CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH	0,00264 0,0024	*Pfister* *Ostwald*
γ-δ-Hexensäure	CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-COOH	0,00174	*Pfister*
δ-ε-Hexensäure	CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-COOH	9,00191	*Pfister*

Diese, mit zwei Ausnahmen, zuerst von *Pfister* ausgeführten Messungen zeigen, dass die Vinylessigsäure und die Crotonsäure in ihrem Leitvermögen keine einzelne Ausnahme darstellen, sondern dass allgemein β-γ ungesättigte Säuren eine höhere Dissociationskonstante besitzen als α-β, γ-δ etc. ungesättigte Säuren. *Fichter*[1] erklärte diese Tatsache an Hand der *Thiele*'schen Theorie der Partialvalenzen.[2] Nach *Thiele* ist eine α-β ungesättigte Säure ein gesättigteres Gebilde als eine β-γ und weiterhin auch als eine γ-δ oder δ-ε-Säure. Eine natürliche Folge des gesättigteren Zustandes ist aber die geringere Neigung zur Abspaltung des Wasserstoff-

[1] Ueber ungesättigte Säuren. Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft. Bd. XVI, 245; Ann. 334, 201.

[2] Ann. 306, 87.

kations, auf dessen mehr oder weniger weitgehenden Dissociation die Leitfähigkeit basiert.

Erstreckten sich die *Pfister*'schen Messungen ausschliesslich auf isomere Penten- und Hexensäuren mit unverzweigter Kette, so wurden auf Anregung *Fichter's* im hiesigen Laboratorium weiterhin alkylierte Pentensäuren dargestellt und gemessen. Bekannt von solchen war nur die von *Lieben* und *Zeisel*[1] dargestellte α-Methyl-α-β-Pentensäure, deren Dissociationskonstante K von *Ostwald* mit 0,0011 gemessen ward. Im Laufe der letzten Jahre wurden ergänzend neu dargestellt und gemessen:

Säure		Konstante	Dargestellt
Namen	**Formel**	**K**	**von**
α-Methyl-α-β-Pentensäure	$CH_3-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{C}-COOH$	0,000971	*E. Rudin*[2]
α-Methyl-β-γ-Pentensäure	$CH_3-CH=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-COOH$	0,00300	*E. Rudin*
α-Methyl-γ-δ-Pentensäure	$CH_2=CH-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-COOH$	0,002159	*G. Füeg*[3]
β-Methyl-α-β-Pentensäure	$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{C}=CH-COOH$	0,000730	*E. Gisiger*[4]
β-Methyl-β-γ-Pentensäure	$CH_3-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{C}-CH_2-COOH$	0,00288	*E. Gisiger*

Auch hier zeigte sich also die gleiche, von *Fichter* durch die Partialvalenzen gedeutete Gesetzesmässigkeit wie bei den unverzweigten Penten- und Hexen-Säuren.

[1] Z. Ph. Ch. 3, 275.
[2] Diss. Basel 1903.
[3] Diss. Basel 1904.
[4] Diss. Basel 1905.

Ich glaubte mich veranlasst, alle die obigen Resultate hier noch einmal in einem Gesamtüberblick aufzuführen, weil einesteils erst dadurch aufs evidenteste das wissenschaftliche Moment für jede einzelne der zu diesem Endzweck gegebenen Arbeiten zu Tage tritt, andernteils ich meines Wissens zur Zeit als letzter unter *Fichter's* Leitung mich mit der Darstellung und Messung ungesättigter Säuren beschäftigt habe.

Meine Aufgabe war es nun, weitere Bausteine beizubringen zur Stützung dieser mit möglichst vielen Belegen zu sichernden *Fichter'*schen Anschauung, die eine Einschränkung der allgemeinen *Ostwald'*schen Regel von der Abnahme der Leitfähigkeit mit Entfernung des negativen Substituenten von der Carboxylgruppe bedingt.

Meine Versuche zur Darstellung der *β-γ-Heptensäure* führten infolge grosser Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung des Ausgangsmaterials nicht zum gewünschten Ziele. Ebenso wenig gelang mir die Darstellung der *α-β-Dimethyl-β-γ-Pentensäure*. Denn bei der Behandlung des nach *Bischoff* und *Rach*[1] aus Acetobrenzweinsäureester und Jodmethyl hergestellten Dimethylacetsuccinsäureesters erhielt ich durch Reduktion mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung und gleichzeitiger Verseifung, wohl infolge von dynamischen Schwierigkeiten, wie sie von *C. A. Bischoff*[2] studiert und klargelegt sind, laut Analysen und Titrationen *α-β*-Dimethylparaconsäure statt der erhofften *α-β-γ*-Trimethylparaconsäure. Weil in letzterer Untersuchung kein nicht schon vorher bekannter Körper von mir hergestellt wurde, anderseits auch der Gang in den Untersuchungen die bei analogen Arbeiten eingeschlagenen Bahnen verfolgt, sehe ich von einer detaillierten Wiedergabe der angestellten Versuche ab.

Infolge dieser fehlgeschlagenen Versuche suchte ich das angestrebte Ziel auf anderem Wege zu erreichen und

[1] Ann. 234, 61.
[2] Ber. XXIII, 621 und XXVI, 1452.

es gelang mir die Darstellung und Messung der *α-Aethyl-β-γ-Pentensäure* und ihrer Isomeren der *α-Aethyl-α-β-Pentensäure*, die der *Fichter*'schen Anschauung als ein weiterer Beleg dienen können. Einen grossen Teil des für die Arbeit aufgewandten Interesses beanspruchten im Laufe der Zeit das in reichlichen Mengen erhaltene Xeronsäureanhydrid, sowie sein durch Kochen mit Natronlauge entstandenes Umlagerungsprodukt.

Über

α-Aethyl-β-γ-Pentensäure

und

α-Aethyl-α-β-Pentensäure

A.

THEORETISCHER TEIL

Nachdem die in dem Anhang des näheren angeführten Versuche zur Darstellung der β-γ-Heptensäure und der in der Einleitung kurz erwähnten α-β-Dimethyl-β-γ-Pentensäure fehlgeschlagen waren, wandte ich mich einer auf demselben Gebiete liegenden Arbeit zu, der Darstellung der α-Aethyl-β-γ-Pentensäure, einer ungesättigten Säure mit verzweigter Seitenkette; dieselbe ist ein Isomeres der β-γ-Heptensäure und der α-β-Dimethyl-β-γ-Pentensäure, deren Darstellung mir nicht gelang.

β-γ-Heptensäure:

$$CH_3—CH_2—CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2—COOH$$

α-β-Dimethyl-β-γ-Pentensäure:

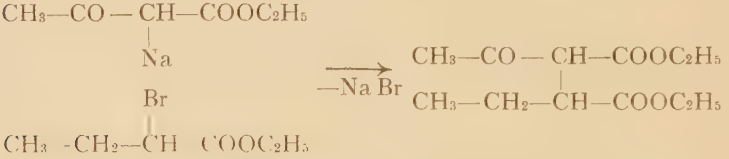
$$CH_3\text{-}CH{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\text{-}CH\text{-}COOH$$

α-Aethyl-β-γ-Pentensäure:

$$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH$$

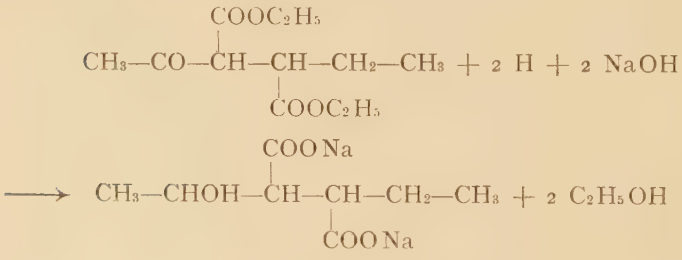
Der Weg zur Gewinnung derselben ist in seinen Hauptgesichtspunkten am meisten vergleichbar dem von *E. Rudin*[1] zur Darstellung der α-Methyl-β-γ-Pentensäure befolgten. Die Darstellung der α-Aethyl-β-γ-Pentensäure vollzieht sich gemäss nachstehenden Angaben:

Aus Natracetessigester entsteht durch Reaktion mit α-Brombuttersäureester nach *J. Wislicenus* und *F. Clowes*[2] β-Aethylacetbernsteinsäureester. Die Ausbeute betrug annähernd 60 %.

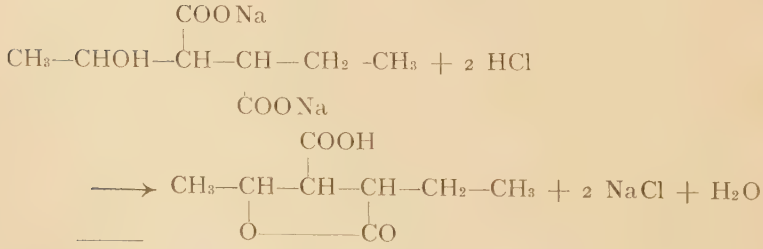


Der Ester lieferte infolge Reduktion mittels Natriumamalgams und gleichzeitiger Verseifung nach dem Ansäuern α-Aethyl-γ-Methyl-Paraconsäure in einer Ausbeute von rund 90 %.

1. Teil des Vorgangs.



2. Teil des Vorgangs.

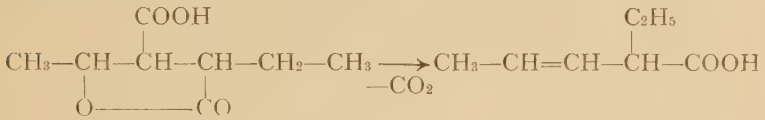


[1] Diss. Basel 1903.
[2] Ber. VIII, 1208.

Zur Reingewinnung wird die Säure im Vacuum destilliert und charakterisiert sich als echte Paraconsäure, indem sie sich bei der Titration in der Kälte als einbasisch, heiss als zweibasisch erweist.

Bei gewöhnlichem Druck recht langsam destilliert, zerfällt die α-Aethyl-γ-Methyl-Paraconsäure nach zwei Richtungen.

1. Zum kleineren Teile liefert sie unter Abspaltung von Kohlensäure die α-Aethyl-β-γ-Pentensäure.



Gemäss den von *Fittig*[1] in seinen klassischen Arbeiten über ungesättigte Säuren niedergelegten Anschauungen lagern sich β-γ ungesättigte Säuren beim Kochen mit Natronlauge in α-β ungesättigte Säuren um.

An Hand dieser Vorschriften kann auch die α-Aethyl-β-γ-Pentensäure in guter Ausbeute in die α-Aethyl-α-β-Pentensäure umgelagert werden.

Letztere, die im Gegensatz zu den bisher dargestellten α-β ungesättigten Säuren flüssig ist, konnte nur unter Anwendung fester Kohlensäure für kurze Zeit kristallisiert erhalten werden. Der Umstand jedoch, dass sie im Gegensatz zur β-γ ungesättigten isomeren Pentensäure ein wohlkristallisiertes Baryumsalz zu bilden vermag, sowie ihre vermehrte Schwerlöslichkeit in Wasser, als auch ihr spezifisch anderer Geruch nnterscheiden die umgelagerte Säure von ihrem Ausgangsprodukt. Einen nicht weniger markanten Unterschied weisen die Messungen der Dissociationskonstanten auf, deren Resultate sich zwanglos in die Reihe der in den letzten Jahren

[1] Ann. 283, 47 ff.

im hiesigen Laboratorium dargestellten und gemessenen ungesättigten Säuren einfügen lassen.[1]

α-Aethyl-β-γ-Pentensäure.	α-Aethyl-α-β-Pentensäure.
$CH_3-CH=CH-CH(C_2H_5)-COOH$	$CH_3-CH_2-CH=C(C_2H_5)-COOH$
K = 0,00339	K = 0,002046

Aufs neue bewährt sich also auch in diesem Falle die von *Fichter* und *Pfister* aufgestellte Gesetzmässigkeit, nach welcher β-γ ungesättige Säuren eine grössere Dissociationskonstante besitzen als α-β ungesättigte Säuren.

Die bei der Umlagerung nach *Fittig* unverändert gebliebene α-Aethyl-β-γ-Pentensäure bildet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) nach den Angaben *Fittig's*[2] α-Aethyl-Valerolacton, das sich durch seinen Siedepunkt 219,5° mit dem von *Young*[3] aus Aethylacetobernsteinsäureester und Natriumamalgam dargestellten α-Aethyl-Valerolacton identisch erweist.

$$CH_3-CH=CH-CH(C_2H_5)-COOH \longrightarrow CH_3-CH(O)-CH_2-CH(CO)-C_2H_5$$

2. Bei der langsamen Destillation der α-Aethyl-γ-Methyl-Paraconsäure findet neben der Spaltung in die einbasische ungesättigte Säure und Kohlensäure eine Umlagerung im grossen Masstab in das schon von *Fittig*[4] durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid unter Rückflusskühlung dargestellte Xeronsäureanhydrid statt.

$$CH_3-CH(O)-CH(COOH)=CH-C_2H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5-C-CO \\ \| \\ C_2H_5-C-CO \end{matrix} \Big> O$$

[1] Siehe Einleitung.
[2] Ann. 283, 47.
[3] Ann. 216, 41.
[4] Ann. 188, 59.

Während das *Fittig*'sche Verfahren nur zu äusserst geringen Ausbeuten führte, die eine genauere Untersuchung des Xeronsäureanhydrids unmöglich machten, erlaubte es der von mir eingeschlagene Weg, zum ersten Male weitergehende Versuche mit dem Diäthylmaleïnsäureanhydrid anzustellen.

Die Trennung der Destillationsprodukte, der α-Aethyl-β-γ-Pentensäure und des Xeronsäureanhydrids geschieht durch die verschiedenartige Löslichkeit ihrer Baryumsalze in heissem Wasser.

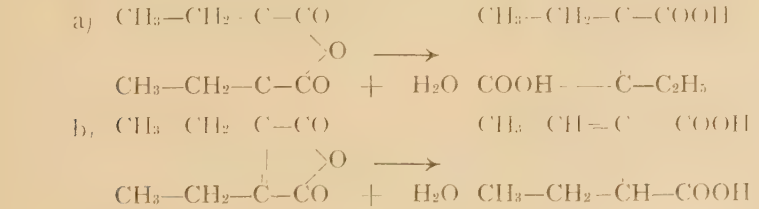
Von dem Xeronsäureanhydrid lässt sich durch Kochen mit p-Toluidin ein in schönen langen Nadeln kristallisierendes Tolil darstellen.

Von grossem Interesse war es, das Verhalten des Xeronsäureanhydrids, das als ein Anhydrid der Diäthylmaleïnsäure oder auch der α-Aethyl-γ-Methyl-Citraconsäure aufzufassen ist, beim Kochen mit Natronlauge zu verfolgen.

Da analoge Untersuchungen von *Fittig* und *Kettner*[1] an dem Pyrocinchonsäureanhydrid, das als ein Dimethylmaleïnsäureanhydrid aufzufassen ist, zu Dimethylfumarsäure und β-Methylitaconsäure führten, so konnte ich bei der Umlagerung

a) Diäthylfumarsäure und
b) α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäure

erwarten.



[1] Ann. 304, 156.

Aus diesem Umlagerungsprodukt gelang es mir nun ein Anhydrid darzustellen, das sich wesentlich von dem Xeronsäureanhydrid unterscheidet. Da nun Fumarsäure und ihre Derivate infolge ihrer axialsymmetrischen Struktur selbst keine Anhydride bilden, sondern unter Wasserentziehung in die Anhydride der Maleïnsäure bezüglich deren Derivate übergehen, so hätte das aus dem Umlagerungsprodukt entstehende Anhydrid mit dem Xeronsäureanhydrid identisch sein müssen. Dies ist jedoch nicht der Fall und mithin ist die Möglichkeit einer Umlagerung in eine Diäthylfumarsäure auszuscheiden.

Ist nun diese Art der Umlagerung auszuschalten, so bleibt nur noch diejenige in α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäure übrig. Die eventuelle Bildung einer Aticonsäure, die nur durch Umlagerung aus isomeren Alkyl-Itaconsäuren entstehen, ist ausgeschlossen, weil sie infolge eines sich bildenden Gleichgewichtszustandes bei der Umlagerung nur *neben* der isomeren Itaconsäure vorhanden sein kann. Ich aber erhielt nur *ein* Umlagerungsprodukt.

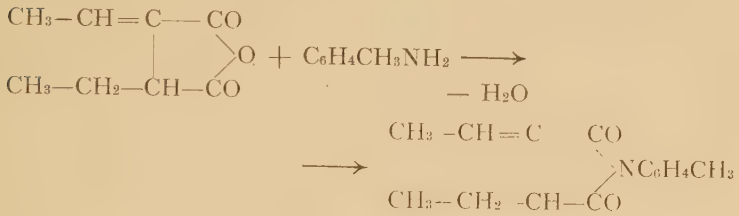
c) $$\begin{array}{l} CH_3-CH_2-C-CO \\ \qquad\qquad\quad \| \quad >O \\ CH_3-CH_2-C-CO \end{array} \xrightarrow{\quad} \begin{array}{l} CH_3-CH=C-COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3-CH_2-CH-COOH \end{array} + H_2O$$

Das durch Behandlung der α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäure mit Acetylchlorid nach den Vorschriften von *R. Anschütz* und *W. Petri*[1] erhaltene flüssige α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäureanhydrid bildete beim Kochen mit Wasser unter Rückflusskühlung α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäure zurück.

$$\begin{array}{l} CH_3-CH=C-COOH \\ CH_3-CH_2-CH-COOH \end{array} \begin{array}{c} \xrightarrow{H_2O} \\ \xleftarrow[+\ H_2O]{} \end{array} \begin{array}{l} CH_3-CH=C-CO \\ \qquad\qquad\quad | \quad >O \\ CH_3-CH_2-CH-CO \end{array}$$

[1] Ber. XIII, 1539 und XIV, 1336.

Zur genaueren Charakterisierung des α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäureanhydrids habe ich von ihm ein Tolil dargestellt, das sich durch seine Kristallform und seinen wesentlich verschiedenen Schmelzpunkt deutlich von dem Xeronsäuretotil unterscheidet.



B.

EXPERIMENTELLER TEIL

α-Aethyl-γ-Methyl-Paraconsäure.

Der als Ausgangsmaterial dienende, nach *J. Wislicenus* und *F. Clowes*[1] durch Einwirkung von α-Brombuttersäureester auf Natracetessigester entstehende β-Aethylacetbernsteinsäureester siedet bei 12 mm und 150—158°.

Bei der Reduktion des β-Aethylacetbernsteinsäureesters durch vierprozentiges Natriumamalgam wurden jedesmal etwa 100 gr. desselben mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, dem Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt ward. Der Gefahr der Spaltung des Esters beim Zusatz des anfänglich in kleinen Portionen zugefügten Amalgams wurde einerseits durch energische Eiskühlung, anderseits durch einen mittels Turbine in Rotation versetzten Rührer, der immer wieder neue Teile des Esters mit dem Reduktionsmittel in Berührung brachte, in wirksamer Weise begegnet. Durch letztere Massregel wurde gleichzeitig der an sich langsame Prozess ohne Gefahr beschleunigt. Zu dem gleichen Behufe wurde von Zeit zu Zeit, namentlich gegen Ende der Reduktion, die mit der Zeit stark alkalisch werdende Lösung mit Salzsäure vorsichtig neutralisiert. Im ganzen wurde das doppelte der berechneten Menge Amalgam eingetragen. Die Reduktion von 100 gr. Ester beanspruchte auf diese Weise durchweg sieben Tage. Nach Beendigung der Reduktion wurde von dem gelösten Quecksilber abgegossen und die Lösung zur Vertreibung des Alkohols

[1] Ber. VIII, 1208.

unter Wasserzusatz auf dem Wasserbade bis auf etwa 200 cm^3 eingeengt. Nach energischer Kühlung wurde das Reduktionsprodukt so lange langsam mit Salzsäure versetzt, bis ein Tropfen der Lösung auf Kongopapier freie Mineralsäure anzeigte. War dies erreicht, so erstarrte in wenigen Sekunden die bisherige Lösung zu einem festen Brei, einem Gemenge von Kochsalz und α-Aethyl-γ-Methyl-Paraconsäure, von denen die letztere zweckdienlich durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether gewonnen wird. Nach fast völligem Uebertreiben des Aethers auf dem Wasserbade wurde die Paraconsäure zur Reinigung aus einem *Anschütz*-Fraktionierkolben von ungefähr 250 cm^3 Inhalt im Vacuum überdestilliert und erstarrte in dessen abgekühltem Ansatz sogleich zu einer kristallinischen Masse. Sie siedete unter einem Druck von 12 mm bei 192—196°. Die Ausbeute beträgt ungefähr 90%. Die Säure ist in Alkohol und Aether leicht löslich; unlöslich in Petroläther. Sie wurde aus Aether unter Zusatz von Petroläther umkristallisiert und bildete kleine verwachsene Nädelchen. Der Schmelzpunkt der durch mehrmaliges Umkristallisieren erhaltenen reinen Säure liegt bei 111°.

Die Analyse und Titration ergaben nachstehende Resultate:

0,1557 gr. Säure ergaben 0,0965 gr. H_2O und 0,3186 gr. CO_2.

Berechnet für $C_8H_{12}O_4$:	Gefunden:
C = 55,81 %	55,82 %
H = 6,97 %	6,93 %
O = 38,22 %	

Titration.

0,1549 α-Aethyl-γ-Methyl-Paraconsäure benötigten in der Kälte 9,09 cm^3 1/10 Normal-Natronlauge zur Neutralisation; hierauf wurden sie mit weiteren 15,17 cm^3 1/10 Normal-Natronlauge eine Viertelstunde lang gekocht und sodann mit 6,13 cm^3 1/10 Normal-Salzsäure neutralisiert.

Verbrauch an $^1/_{10}$ NaOH.	
Berechnet für $C_8H_{12}O_4$:	Gefunden:
Kalt 9,00 cm³	9,03 cm³
Heiss 18,00 cm³	18,07 cm³

Destillation der α-Aethyl-γ-Methyl-Paraconsäure.

In Portionen von 60 gr. wurde die reine α-Aethyl-γ-Methyl-Paraconsäure in einem Zeitraum von ungefähr 3 Stunden aus einem Fraktionierkolben vorsichtig destilliert. Diese langsame Destillation soll verhüten, dass die Säure beim Destillieren unverändert übergeht. Dieser Zweck kann aber trotz aller Vorsicht nie ganz erreicht werden und es findet sich infolgedessen in dem zwischen 220—250° übergehenden Destillat stets ein Teil, meist 10%, fester, unveränderter Paraconsäure vor. Diese wird durch eine Destillation mit Wasserdampf, bei welcher die Zersetzungs- und Umlagerungsprodukte durch den Wasserdampf übergetrieben werden, aus dem Rückstande durch Einengen auf dem Wasserbade zurückgewonnen und zweckmässig mit einer grösseren neuen Portion nochmals destilliert.

Trennung der durch die Destillation entstandenen Säuren.

Das mit Wasserdampf überdestillierte Oel ist in Wasser fast unlöslich und spezifisch schwerer als dieses. Mit Recht vermutete ich in ihm ein Gemenge von α-Aethyl-β-γ-Pentensäure und des Anhydrids der Diäthylmaleïnsäure, meist Xeronsäure genannt. Die Trennung dieser Säuren geschah analog früheren im hiesigen Laboratorium ausgeführter Arbeiten durch die wesentlich verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze in heissem Wasser. Ich schüttelte zu diesem Zweck das Gemenge der beiden Destillationsprodukte lange und energisch mit in Wasser aufgeschlemmtem Baryumcarbonat in einem grossen Schüttelzylinder bis zur Neutralisation und saugte mittels

Wasserstrahlpumpe ab. Aus dem zum Zwecke der Verdampfung auf ein Wasserbad gesetzten Filtrat schieden sich sofort reichliche Mengen feiner rechteckiger silberglänzender Blättchen ab, deren Menge bei der weiteren Einengung beständig wuchs. Kriställchen der gleichen Art befanden sich auch auf dem Filter neben Baryumcarbonat. Aus letzterem Gemenge, ebenso wie aus dem, auf dem Wasserbade ausgeschiedenen Salze wurde reines Xeronsäureanhydrid durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern gewonnen. Ein Teil des diäthylmaleinsauren Baryums wurde einer Baryumbestimmung unterworfen. Das Salz unterschied sich nur durch seinen grösseren Wassergehalt von den Angaben *Fittig's*[1] über das von letzterem dargestellte xeronsaure Baryum, mit dem es sich im übrigen identisch erwies. Ich halte meine Angaben aber für die wahrscheinlicheren, da mir gemäss obiger Darstellungsmethode reichlicheres und wohl auch besseres Analysenmaterial zur Verfügung stand.

Analyse.

0,2201 gr. des lufttrockenen Salzes verloren auf 150° erhitzt 0,0122 gr. H_2O und gaben 0,1580 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ba + H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 5,53 %	5,54 %
Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ba$:	
Ba = 44,69 %	44,69 %

γ-Aethyl-$\alpha\beta\gamma$-Pentensäure.

Die Mutterlauge des xeronsauren Baryums, in den Vacuumexsiccator gebracht, wurde nach Verlauf von fünf bis sechs Tagen zu einer Masse von gummiartiger Konsistenz, dem Baryumsalz der α-Aethyl-β-γ-Pentensäure. Durch Kochen mit Alkohol wurde es gelöst und von den letzten Resten unlöslichen xeronsauren Baryums getrennt. Der Alkohol wurde verdampft und das Salz zur Vertreibung des letzten Restes dieses Lösungsmittels auf dem Wasserbade mehrmals mit

[1] Ann. 188, 59.

Wasser eingedampft. Mit Natriumcarbonat wurde aus dem Baryumsalz ein wasserlösliches Natriumsalz dargestellt, das von dem sich bildenden Baryumcarbonat abfiltriert wurde. Nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde die freie Säure von dem entstandenen Natriumsulfat abgesaugt und mit Aether aufgenommen. Der zur Gewinnung der freien Säure eingeschlagene Weg, zuerst das Natriumsalz darzustellen und aus diesem erst zur freien Säure zu gelangen, statt wie bei analogen Arbeiten diese direkt durch Zusatz von Salzsäure zu gewinnen, hat seine Begründung in der Eigenschaft der Salzsäure, leicht in den Aether überzugehen und infolgedessen bei der Destillation Lactonringschluss zu veranlassen.

Nach vollständigem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt die α-Aethyl-β-γ-Pentensäure als eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die bei der Destillation im Vacuum bei einem Druck von 12 mm. und 116° wasserklar übergeht. Ausbeute: 10%. Die *v. Baeyer*'sche Probe auf ungesättigte Säuren, durch Zusatz verdünnter Kaliumpermanganatlösung zu einem in Wasser gelösten Tropfen der Säure, charakterisierte dieselbe durch ihre Entfärbung des Mangansalzes als ungesättigte Säure.

Analyse.

0,1417 gr. Säure lieferten 0,1222 gr. H_2O und 0,3403 gr. CO_2.

Berechnet für $C_7H_{12}O_2$:	Gefunden:
C = 65,63	65,50
H = 9,38	9,62

Titration.

0,3048 gr. Säure gebrauchten zur Neutralisation 23,70 cm.³ $^1/_{10}$ norm. NaOH.

Verbrauch an $^1/_{10}$ NaOH.

Berechnet für $C_7H_{12}O_2$:	Gefunden:
23,75 cm.³	23,70 cm.³

Messung des Dissociationscoëfficienten der α-Aethyl-β-γ-Pentensäure.

Die Messung wurde nach den Vorschriften *Kohlrausch's*[1] und den speziellen Angaben *Pfister's* in einem Messgefäss von der Kapazität C = 2,80 mit einem Wasser von der Leitfähigkeit X = 0,0000035 reciprokem Ohm und einer Temperatur t = 25° ausgeführt. Das Messgefäss wurde abweichend von der bisher gepflegten Methode in einen mit Wasser gefüllten Kessel eingetaucht, dessen Temperatur durch einen sich selbst regulierenden Brenner und ein mittels Turbine in einen recht gleichmässigen Gang versetztes Rührwerk in fast idealer Weise auf der gewünschten Höhe von 25° gehalten wird. Als Messapparat diente die mit Telephon verbundene *Kohlrausch'*sche Walzenbrücke, die nach dem Prinzip der *Wheatstone'*schen Brücke aufgebaut ist.

In der Tabelle bedeutet:

V die Verdünnung,

$\varkappa$ die Leitfähigkeit,

Λ das Aequivalentleitvermögen,

100 α den Dissociationsgrad in Prozenten,

$$\text{wobei } \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

K den Dissociationscoëfficienten $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} \cdot 10^2$

Das Aequivalentleitvermögen der α-Aethyl-β-γ-Pentensäure ist bei unendlicher Verdünnung $\Lambda_\infty = 376$[2].

[1] Vergl. *Kohlrausch* und *Holborn:* Leitvermögen der Elektrolyte.
[2] Vergl. *Ostwald-Luther:* Hand- und Hilfsbuch für physicochemische Uebungen.

α-Aethyl-β-γ-Pentensäure.

V	Λ	x	100 a	K
32	12,58	0,0003938	3,346	0,00362
64	17,53	0,0002739	4,662	0,00359
128	24,32	0,00018996	6,467	0,00349
256	33,15	0,0001295	8,864	0,00340
512	44,90	0,0000877	11,942	0,00316
1024	61,40	0,0000600	16,330	0,00311

Mittlerer Wert von K = 0,00339

Wie bei den analogen Arbeiten ist auch hier eine Abnahme des Dissociationscoëfficienten mit zunehmender Verdünnung zu beobachten. Der Grund liegt wahrscheinlich in der Einwirkung von Säurewasserstoffionen auf die nicht dissociierten Molekel, wodurch Lactonbildung bewirkt wird.

Umlagerung der α-Aethyl-β-γ-Pentensäure durch Kochen mit Natronlauge.

Je 8 gr. α-Aethyl-β-γ-Pentensäure wurden mit dem zwanzigfachen der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd in 20%iger Lösung 24 Stunden in einem Kupferkolben unter Rückflusskühlung erhitzt, mit Salzsäure nach dem Erkalten angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Aus dieser Lösung wurde ein Oel gewonnen, das zur Trennung von entstandener Oxysäure einer Wasserdampfdestillation unterworfen wurde. Die aus vier verschiedenen Umlagerungen entstandenen, bei der Wasserdampfdestillation als Rückstand gebliebenen Anteile wurden gesammelt; doch genügte diese Menge noch nicht zur Darstellung und Analyse eines Salzes. — Da durch das Kochen mit Natronlauge meist nicht alle β-γ-Säure in α-β-Säure umgelagert wird, sondern das Produkt ein Gemisch beider ist, so wurde deren Trennung durch Behandlung mit

Schwefelsäure (1 : 1) vorgenommen. In dieser Absicht wurden die bei der Dampfdestillation übergegangenen Säuregemische mit Aether ausgeschüttelt und nach Entfernung desselben genau nach den von *Fittig*[1] gegebenen Vorschriften behandelt. Hierbei bildet sich aus der α-Aethyl-β-γ-Pentensäure das schon von *Young*[2] untersuchte α-Aethyl-Valerolacton, das durch Ausziehen der mit Soda neutralisierten Säure mit Aether isoliert wurde. Es siedet übereinstimmend mit *Young's* Angaben konstant bei 219,5°. Die sodaalkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und im Dampfstrom destilliert, wobei die α-Aethyl-α-β-Pentensäure entgegen meinen Erwartungen nicht kristallisiert, sondern als ein Oel überging. In der Annahme, dass der flüssige Zustand der Säure vielleicht eine Folge von Unreinheit sei, ich also kein einheitliches Produkt unter den Händen gehabt habe, behandelte ich die Säure nochmals mit konzentrierterer Schwefelsäure entsprechend den *Fittig*'schen Angaben. Allein auch diesmal war das erhaltene Produkt nicht kristallisiert. In einem gewöhnlichen Kältegemisch gelang es selbst nach längerer Zeit nicht, die Kristallisation zu bewirken, wohl aber gelang dies, wenn auch nur für kurze Zeit, mittels fester Kohlensäure. Der Siedepunkt liegt bei einem konstanten Druck von 12 mm. bei 120°.

Die Kaliumpermanganatprobe zeigte den ungesättigten Charakter der Säure.

Analyse.

0,2622 gr. α-Aethyl-α-β-Pentensäure gaben 0,2270 gr. H_2O und 0,6330 gr. CO_2.

Berechnet für $C_7H_{12}O_2$:	Gefunden:
C = 65,62 %	65,84 %
H = 9,38 %	9,68 %

[1] Ann. 283, 47 ff.
[2] Ann. 216, 41.

Titration.

0,2006 gr. Säure verbrauchten zur Neutralisation 15,55 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH.

Verbrauch an $^1/_{10}$ NaOH.

Berechnet für $C_7H_{12}O_2$:	Gefunden:
15,67 $cm.^3$	15,55 $cm.^3$

α-Aethyl-α-β-Pentensäure.

Infolge der noch grösseren Schwerlöslichkeit der Säure in Wasser konnte die Messung der Dissociationskonstanten erst bei einer Konzentration von $^1/_{64}$ Normal begonnen werden. Im übrigen gilt alles bei der Messung der α-Aethyl-β-γ-Pentensäure Gesagte auch hier.

Messung der α-Aethyl-α-β-Pentensäure.

V	Λ	z	100 α	K
64	13,98	0,0002184	3,718	0,002243
128	19,186	0,0001499	5,103	0,002143
256	26,285	0,0001302	6,991	0,002057
512	35,78	0,00006988	9,516	0,001957
1024	48,08	0,00004695	12,79	0,001832

Mittlerer Wert von K = 0,002046

α-Aethyl-α-β-pentensaures Baryum.

5 gr. α-Aethyl-α-β-Pentensäure wurden mit Baryumcarbonatschlamm bis zur Neutralisation versetzt. Die filtrierte und zur Einengung aufs Wasserbad gesetzte Lösung zersetzte sich beim Eindampfen zu einem kleinen Teile unter Hydrolyse und schied Baryumcarbonat ab. Von diesem abfiltriert, wurde das Kristallisationsschälchen mit der Salzlösung, zur Förderung der Kristallisation und gleichzeitigen Verhütung der Hydrolyse, an einen warmen Ort gebracht, wo sich nach Verlauf von vier Tagen kleine nadelförmige Kristalle von α-Aethyl-α-β-pentensaurem Baryum abschieden.

Analyse.

0,2940 gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 125° 0,0132 gr. H_2O und gaben 0,1666 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{22}O_4Ba + H_2O$:	Gefunden:
H_2O = 4,60 %	4,49 %
Berechnet für $C_{14}H_{22}O_4Ba$:	
Ba = 35,09 %	34,92 %

Umlagerung des Xeronsäureanhydrids durch Kochen mit Natronlauge.

30 gr. Xeronsäureanhydrid wurden mit zwanzig Aequivalenten Natronlauge in 20%iger Lösung 24 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und fernerhin mit Salzsäure unter Kühlung angesäuert. Da das Xeronsäureanhydrid mit Wasserdämpfen flüchtig ist, die umgelagerten Säuren diese Eigenschaft aber nicht aufweisen, basiert auf diesem verschiedenartigen Verhalten eine Trennungsmethode. Es wurde dementsprechend das durch Ausziehen mit Aether erhaltene Säuregemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen und hierbei 15 gr. oder 50% des angewandten Anhydrids zurückerhalten.

Aus der Lösung der nicht übergetriebenen Säure kristallisierten nach kurzer Zeit zusammenhängende Kristallkuchen und nach weiterem Eindampfen in der Kälte Kristalle gleicher Art, alle den Schmelzpunkt 136° aufweisend. Die Säure ist als α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäure zu betrachten. Die *v. Baeyer*'sche Probe auf ungesättigte Säuren bestätigte auch hier den ungesättigten Charakter der Säure.

Analyse.

0,1881 gr. der α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäure ergaben 0,1215 gr. H_2O und 0,3856 gr. CO_2.

Berechnet für $C_8H_{12}O_4$:	Gefunden:
C = 55,81	55,91
H = 6,98	7,22

Xeronsäuretolil.

10 gr. Xeronsäureanhydrid wurden mit der $1^1/_2$ fachen molekularen Menge p-Toluidin (10,9 gr.) in ungefähr 1000 cm^3 Wasser 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Von dem überschüssigen Toluidin durch Ansäuern getrennt, kristallisierte das xeronsaure Tolil in langen Nadeln, die aus Petroläther umkristallisiert den Schmelzpunkt 107° aufwiesen.

Analyse.

I. 0,2104 gr. des Tolils gaben 0,1364 gr. H_2O und 0,5730 gr. CO_2.

II. 0,2872 gr. des Tolils gaben 15,20 cm^3 N bei 746 mm. und 19° C.

Berechnet für $C_{15}N_{17}NO_2$:	Gefunden:
C = 74,07	74,28
H = 7,00	7,25
N = 5,76	5,95

α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäureanhydrid.

8 gr. α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäure wurden mit der zweifachen molekularen Menge Acetylchlorid während einer Stunde in einem kleinen Kochkölbchen mit sehr langem Rückflusskühler, auf den zur Abhaltung von Feuchtigkeit ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt war, erhitzt und hierauf sogleich in den Vacuumexsiccator gebracht. Nach Verlauf von sechs Tagen, während dessen das überschüssige Acetylchlorid von dem im Exsiccator befindlichen Natron aufgesaugt war, wurde die Flüssigkeit im Vaccum destilliert, wobei das Itaconsäureanhydrid unter einem Druck von 12 mm. bei 142—144° wasserklar überging. Ein Teil des erhaltenen Itaconsäureanhydrids wurde mit Wasser kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich Kristalle der α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäure aus, deren Schmelzpunkt bei 136° liegt.

Analyse.

0,2301 gr. des *a*-Aethyl-*γ*-Methyl-Itaconsäureanhydrids gaben 0,1309 gr. H_2O und 0,5248 gr. CO_2.

Berechnet für $C_8H_{10}O_3$:	Gefunden:
C = 62,34 %	62,20 %
H = 6,49 %	6,36 %

α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäuretolil.

a-Aethyl-*γ*-Methyl-Itaconsäureanhydrid wurden mit wenig überschüssigem p-Toluidin drei Stunden im Kochkölbchen am Rückflusskühler erhitzt und das Reaktionsgemisch aus einem *Anschütz*-Fraktionierkolben im Oelbade destilliert. Von Wasser, überschüssigem p-Toluidin und unverändertem Anhydrid getrennt, ging bei 220° das etwas gelblich gefärbte Tolil im Vacuum unter einem Druck von 12 mm. über und erstarrte im gekühlten Ansatz in kurzer Zeit zu einer gelblich weissen Kristallmasse. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; schwer löslich in Petroläther. Aus letzterem wurde es umkristallisiert und zeigte als Schmelzpunkt 88°.

Analyse.

0,1682 gr. des Tolils ergaben bei 17° und 744 mm. 8,76 cm^3 N.

Berechnet für $C_{25}H_{17}NO_2$:	Gefunden:
N = 5,76 %	6,01 %

Anhang.

Versuche zur Darstellung der β-γ-Heptensäure

A.

THEORETISCHER TEIL

Zur Darstellung der β-γ-Heptensäure benötigte ich als Ausgangsmaterial des Butyryläthenyltricarbonsäureesters, dessen Darstellung entsprechend analogen Synthesen ungesättigter Säuren nach dem Schema der Malonsäureestersynthese durchgeführt wurde. Natriummalonester wurde mit Chloressigester in Reaktion gebracht und lieferte den schon von *Bischoff* und *Kuhlberg*[1] dargestellten Aethenyltricarbonsäureester.

$$CHNa\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + CH_2ClCOOC_2H_5 \xrightarrow[-\,NaCl]{} HC\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}CH_2COOC_2H_5$$

Durch nochmalige Behandlung mittels Natriumäthylats entstand der Natriumäthenyltricarbonsäureester, der seinerseits mit Butyrylchlorid den Butyryläthenyltricarbonsäureester lieferte.

$$CH_3CH_2CH_2COCl + Na\,C\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[-\,NaCl]{} CH_3CH_2CH_2CO - C\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}CH_2COOC_2H_5$$

[1] Ber. XXIII, 634.

Bei den Versuchen, diesen Ester zu reduzieren und gleichzeitig zu verseifen, spaltete sich derselbe bei Anwendung jedes der verschiedenen, von mir gebrauchten Reduktionsmittel stets gemäss der Säurespaltung unter Kohlensäureabscheidung in Buttersäure und Bernsteinsäure.

$$CH_3CH_2CH_2CO{-}\overset{\overset{COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{C}}{-}CH_2COOC_2H_5 + 4\,H_2O \longrightarrow$$

$$CH_3CH_2CH_2COOH + \begin{matrix}CH_2COOH\\|\\CH_2COOH\end{matrix} + 3\,C_2H_5OH + CO_2$$

Die geringe Beständigkeit des Esters trat fernerhin deutlich zu Tage bei der Behandlung mit Phenylhydrazin, bei der sich als festes Reaktionsprodukt perlmutterglänzende Kristalle abschieden, die sich durch ihren Schmelzpunkt, 103—104°, als identisch mit dem von *Schmidt*[1] aus Butyrylchlorid und Natrium-Phenylhydrazin und von *Vahle*[2] aus Butyrylchlorid und Phenylhydrazin dargestellten Butyrylphenylhydrazin

$$CH_3CH_2CH_2CONHNHC_6H_5$$

erwiesen.

Durch Aufskizzierung nachstehender Formeln will ich kurz den Weg andeuten, der mich zur erstrebten β-γ-Heptensäure führen sollte. Aus dem von mir dargestellten Ester

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}\overset{\overset{COOR}{|}}{\underset{\underset{COOR}{|}}{C}}{-}CH_2{-}COOR$$

durch Reduktion und Verseifung:

$$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}\overset{\overset{COOH}{/}}{\underset{\underset{COOH}{\backslash}}{C}}{-}CH_2{-}COOH:$$

aus dieser Oxysäure durch Abspaltung von 1 Molekel Wasser und 2 Molekeln Kohlensäure bei langsamer Destillation

$$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}COOH.$$

[1] Ann. 252, 308.
[2] Ber. XXVII, 1517.

B.

EXPERIMENTELLER TEIL

Butyryläthenyltricarbonsäureester.

Der zur Darstellung benötigte Aethenyltricarbonsäureester wurde nach den Angaben von *Bischoff* und *Kuhlberg*[1] bei 157°—160° und einem Druck von 12 mm. aufgefangen und die ätherische Lösung mit molekularen Mengen fein zerteilten Natriums in Reaktion gebracht. Bei einem weiteren Versuch bediente ich mich festen fein zerriebenen Natriumäthylats, das nach Entfernung des überschüssigen Alkohols durch Destillation im Vacuum successive in den in absolutem Aether gelösten Ester eingetragen ward.

Beide Methoden führten zu dem Natriumäthenyltricarbonsäureester, dem mittels Tropftrichters die berechnete Menge Butyrylchlorid langsam zugefügt wurde, worauf das Ganze zur Vollendung der Umsetzung etwa drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaktion des Esters auf Lacmuspapier erhitzt wurde. Nachdem der Alkohol abdestilliert war, wurde das erkaltete Gemisch mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der Aether wurde aus dem Wasserbade überdestilliert und der Ester einer fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 178—185° und 12 mm. Druck ging der Ester über. Eine nochmalige Fraktion liess den reinen Ester bei 182—184° gewinnen.

Analyse.

0,2413 gr. Substanz gaben 0,1672 gr. H_2O und 0,5065 gr. CO_2.

[1] Ber. XXIII, 634.

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_7$:	Gefunden:
C = 56,96%	57,24%
H = 7,59%	7,52%
O = 35,44%	

Reduktionsversuche am Butyryläthenyltricarbonsäureester.

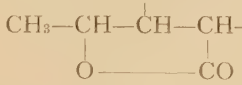
Zu diesen Versuchen wurden der Reihe nach beifolgend angeführte Reduktionsmittel angewandt. 1. 4%iges Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung bei beständiger Abkühlung von aussen. 2. Das gleiche Reduktionsmittel bei gleichzeitiger Einleitung von Kohlensäure zur Verhütung einer zu weitgehenden, gleichzeitigen Verseifung. 3. Das gleiche Reduktionsmittel in schwach sauerer Lösung. 4. Aluminium-Amalgam gemäss den Vorschriften von *H. Wislicenus* und *Kaufmann*[1].

Alle diese Versuche führten teils infolge gleichzeitiger Verseifung während der Reduktion, teils durch nach der Reduktion bei der Aufarbeitung bedingte Verseifung zu Bernsteinsäure und Buttersäure, die durch Wasserdampfdestillation getrennt wurden. Die mit Wasserdampf nicht flüchtige Bernsteinsäure wurde durch ihren Schmelzpunkt 182°, die durch ihren unangenehmen ranzigen Geruch schon zu erkennende Buttersäure mittels Siedepunktsbestimmung 163° identifiziert.

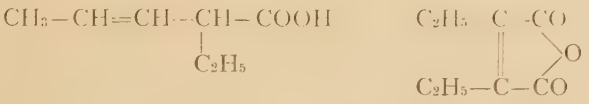
[1] Ber. XXVIII, 1323.

Zusammenstellung der Resultate.

1. β-Aethylacetbernsteinsäureester liefert bei der Reduktion und Verseifung α-Aethyl-γ-Methyl-Paraconsäure

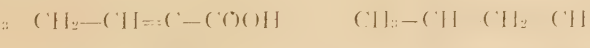


2. α-Aethyl-γ-Methyl-Paraconsäure, die im Vacuum unzersetzt destilliert, liefert bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck α-Aethyl-β-γ-Pentensäure und Xeronsäureanhydrid



3. α-Aethyl-β-γ-Pentensäure besitzt alle charakteristischen Eigenschaften der β-γ ungesättigten Säuren. Ihr Dissociationscoëfficient K = 0,00339 ist ungefähr 1,7 mal so gross als derjenige der strukturisomeren α-Aethyl-α-β-Pentensäure.

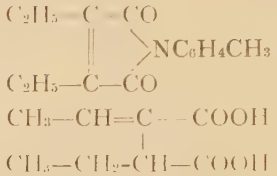
4. α-Aethyl-β-γ-Pentensäure lagert sich beim Kochen mit Natronlauge in α-Aethyl-α-β-Pentensäure um und gibt, mit Schwefelsäure (1 : 1) nach *Fittig* behandelt, α-Aethylvalerolacton



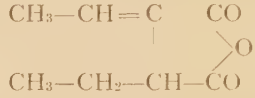
5. Die α-Aethyl-α-β-Pentensäure ist charakterisiert durch ein in schönen Nädelchen kristallisierendes Baryumsalz, das eine Molekel Kristallwasser enthält, die es bei 125° verliert.

6. Diäthylmaleïnsäureanhydrid liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin ein kristallisiertes Tolil und lagert sich beim

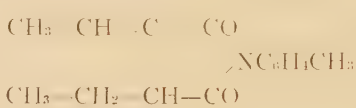
Kochen mit Natronlauge in α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäure um



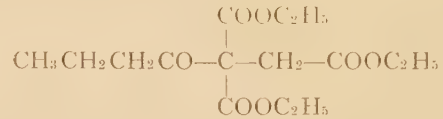
7. α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäure gibt beim Kochen mit Acetylchlorid α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäureanhydrid



8. α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäureanhydrid gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin α-Aethyl-γ-Methyl-Itaconsäure-Tolil



9. Aethenyltricarbonsäureester gibt bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Butyrylchlorid kondensiert: Butyryl-äthenyltricarbonsäureester



10. Butyryläthenyltricarbonsäureester liefert bei der Reduktion und Verseifung Buttersäure und Bernsteinsäure. Die Gewinnung einer Heptensäure auf diesem Wege ist ausgeschlossen.

11. Durch Reduktion und Verseifung des Dimethylacetsuccinsäureesters erhielt ich statt der erwarteten α-β-γ-Trimethylparaconsäure die α-γ-Dimethylparaconsäure. Eine Darstellung des α-β-Dimethyl-β-γ-Pentensäure auf dem eingeschlagenen Wege gelingt nicht.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Hans Peter Obladen, am 6. Februar 1870 zu Köln a. Rhein, als Sohn des Kaufmanns Servatius Obladen und dessen Ehefrau Margarete geb. Immig. Von Ostern 1875 ab besuchte ich die Volksschule zu St. Aposteln, um sie im Jahre 1880 mit dem Kölner Realgymnasium zu vertauschen. Im Herbst des Jahres 1886 verliess ich diese Schule nach Erlangung der wissenschaftlichen Befähigung zum Einjährig-freiwilligen-Dienste. Im Jahre 1888 holte ich mir nach einer durch Krankheit verursachten Unterbrechung auf dem Mülheimer Realgymnasium das Primazeugnis. Bis zum Jahre 1897 war ich im geodätischen Beruf tätig. Die Zeit von 1897—1900 verwandte ich darauf, die Lücken meiner allgemeinen Vorbildung zum beabsichtigten Studium der Naturwissenschaften auszugleichen. War es mir auch nicht beschieden, meine Absicht, als Extraneer das Abiturienten-Examen zu bestehen, verwirklicht zu sehen, so hielt ich mich gleichwohl für genügend vorgebildet, um im Jahre 1900 auf der Kieler Universität das Studium der Chemie zu beginnen. Im Sommersemester 1902 bestand ich daselbst das organische und anorganische Verbandsexamen. Nach einem halbsemestrigen Aufenthalt in Heidelberg bezog ich im Februar des Jahres 1903 die Basler Universität. Bis zum Schlusse des Wintersemesters 1904—05 arbeitete ich unter Leitung des

Herrn Professors Dr. Fr. Fichter an wissenschaftlichen Untersuchungen über ungesättigte Säuren.

Meine Lehrer beim Studium der Naturwissenschaften waren: Geheimrat Prof. Dr. *Claisen*, Prof. Dr. *Biltz*, Prof. Dr. *Rügheimer*, Prof. Dr. *Lenard*, Prof. Dr. *Reinke*, Geheimrat Prof. Dr. *Curtius*, Prof. Dr. *Knövenagel*, Prof. Dr. *Nietzki*, Prof. Dr. *Fichter*, Prof. Dr. *Rupe*, Prof. Dr. *Hagenbach-Bischoff*, Prof. Dr. *Fischer*.